

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268196

(P2003-268196A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 61/06		C 0 8 L 61/06	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/3477		C 0 8 K 5/3477	5 H 6 1 3
	7/14		7/14
H 0 2 K 13/00		H 0 2 K 13/00	D

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願2002-75879 (P2002-75879)	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成14年3月19日 (2002.3.19)	(72) 発明者	鶴田 忠利 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
		Fターム (参考)	4J002 CC041 DE237 DJ007 DJ037 DJ047 DL007 EN046 FA047 FD017 FD146 GM00 5H613 AA03 BB04 GB08 GB17 KK01

(54) 【発明の名称】 コンミテーター用フェノール樹脂成形材料

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度が向上し、耐熱性、耐湿性に優れたコンミテーター用フェノール樹脂成形材料を提供する。

【解決手段】 有機ホスホン酸を触媒としたノボラック型フェノール樹脂、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン、及びガラス繊維を含む無機基材を含有するコンミテーター用フェノール樹脂成形材料であり、好ましくは、成形材料全体に対して、それぞれ、前記ノボラック型フェノール樹脂が25～40重量%、ヘキサメチレンテトラミンが3～10重量%、及び前記無機基材が5～70重量%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ホスホン酸を触媒としたノボラック型フェノール樹脂、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン、及びガラス繊維を含む無機基材を含有することを特徴とするコンミテーター用フェノール樹脂成形材料。

【請求項2】 成形材料全体に対して、それぞれ、前記ノボラック型フェノール樹脂が25～40重量%、ヘキサメチレンテトラミンが3～10重量%、及び前記無機基材が55～70重量%である請求項1記載のコンミテーター用フェノール樹脂成形材料。

【請求項3】 前記ノボラック型フェノール樹脂が、ポリスチレンを基準物質としたときの数平均分子量700～1000、重量平均分子量1000～1500である請求項1または2記載のコンミテーター用フェノール樹脂成形材料。

【請求項4】 前記ノボラック型フェノール樹脂が、遊離フェノール量0.1重量%以下、2核体成分量2.5重量%以下である請求項3記載のコンミテーター用フェノール樹脂成形材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンミテーター用フェノール樹脂成形材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガラス繊維入りフェノール樹脂成形材料は耐熱性、寸法安定性、成形性等に優れ、自動車分野、電気分野、電子分野等の基幹産業分野で長期に渡り使用されている実績を有する。近年は、ガラス繊維入りフェノール樹脂成形材料に対して更なる特性の向上が求められているが、特に、自動車部品などの基幹部品の分野では常温での強度だけでなく熱時での強度向上や熱による劣化の抑制及び寸法変化の低減が必要となってきた。その中でもコンミテーターに使用される材料に要求される基本的な特性として、熱時強度や熱時寸法安定性などの耐熱性、耐湿寸法安定性がある。また小型モーターに使用されるコンミテーターは、フェノール樹脂成形材料で成形したコンミテーターの内径に、内径寸法よりやや太いシャフトを直接圧入する場合が多いため、圧入時にコンミテーターが割れないよう韌性に優れることが要求される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のフェノール樹脂製コンミテーターに比べて、機械的強度が向上し、耐熱性、耐湿性に優れたフェノール樹脂製コンミテーターを提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(4)記載の本発明により達成される。

(1) 有機ホスホン酸を触媒としたノボラック型フェノール樹脂、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン、及

びガラス繊維を含む無機基材を含有することを特徴とするコンミテーター用フェノール樹脂成形材料。

(2) 成形材料全体に対して、それぞれ、前記ノボラック型フェノール樹脂が25～40重量%、ヘキサメチレンテトラミンが3～10重量%、及び前記無機基材が55～70重量%である前記(1)記載のコンミテーター用フェノール樹脂成形材料。

(3) 前記ノボラック型フェノール樹脂が、ポリスチレンを基準物質としたときの数平均分子量700～1000、重量平均分子量1000～1500である前記

(1)または(2)記載のコンミテーター用フェノール樹脂成形材料。

(4) 前記ノボラック型フェノール樹脂が、遊離フェノール量0.1重量%以下、2核体成分量2.5重量%以下である前記(3)記載のコンミテーター用フェノール樹脂成形材料。

【0005】本発明は、有機ホスホン酸を触媒としたノボラック型フェノール樹脂、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン、及びガラス繊維を含む無機基材を含有することを特徴とするコンミテーター用フェノール樹脂成形材料である。

【0006】通常、成形材料に用いられるノボラック型フェノール樹脂は、ポリスチレンを基準物質としたときの数平均分子量が800～1000、重量平均分子量が5000～15000、遊離フェノール量が4～5重量%、2核体成分量が10重量%以下のものが成形材料化するときの作業性、成形するときの成形性、得られた成形物の特性が比較的良好であることから使用されている。本発明においては、有機ホスホン酸を触媒としたノボラック型フェノール樹脂を使用する。このノボラック型フェノール樹脂は、例えば、以下のような処方により製造することができ、分子量分布が狭く遊離フェノールや2核体成分が少ないことを特徴とするものである。即ち、フェノール類とホルムアルデヒド類とを有機ホスホン酸を触媒として、好ましくは、反応系中の水分を30重量%以下とし反応温度を110～200℃として反応させることにより、目的とする分子量分布が狭い、遊離フェノールや2核体成分が少ないノボラック型フェノール樹脂を得る。

【0007】かかるノボラック型フェノール樹脂を使用することにより以下のような効果が得られる。即ち、遊離フェノールや2核体成分が少ないことにより、硬化時の架橋の密度が向上し、揮発分が低減され、成形の際ガスの発生を抑えることができることから、ガスの巻き込み、ボイドの生成、金型の曇り等を抑えることができる。また、分子量分布が狭いので、均一に硬化させることができ、硬化後に残存する低分子量成分が少なくなる。その結果、均一な硬化により耐熱性や耐湿性が向上し、熱時における寸法の変化が抑えられる。このノボラック型フェノール樹脂は従来のものに比べて熔融粘度が

低く、成形材料化の際の混練によるガラス繊維の折れを低減できること、及び成形材料化の際の混練時間を長くすることができ樹脂とガラス繊維の濡れの向上効果も有しており強度が大きくなる。本発明において、好ましくは、前記ノボラック型フェノール樹脂はポリスチレンを基準物質としたときの数平均分子量が700~1000、重畳平均分子量が1000~1500のものであり、さらに好ましくは、遊離フェノール量が0.1重量%以下、2核体成分量が2.5重量%以下のものを使用する。かかる特性の樹脂を用いることにより、上記のよう

な効果がより大きく発現する。
【0008】フェノール樹脂の配合量は、成形材料全体に対して、25~40重量%である。樹脂量が25重量%未満では、成形材料としての流動が十分でないことがあり、40重量%を越えるとガラス繊維量が少なくなり耐熱性や寸法安定性などのコンミテーターの特性を満足しなくなることがある。本発明において、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンを使用する。ヘキサメチレンテトラミン配合量は、好ましくは成形材料全体に対して3~10重量%である。3重量%未満では、硬化が不十分となることがあり、10重量%を越えて配合しても硬化性はこれ以上良くなることはなく、逆に分解ガス等により成形不良の原因となることがある。

【0009】無機基材としてガラス繊維を用いる。ガラス繊維は、繊維径が10~15 μ m、繊維長が1~3mmのチョップドストランドタイプのものが、成形材料化段階での作業性、得られた成形物の強度の点から好ましい。また寸法安定性を向上させる場合には無機粉末を併用して用いることができる。無機粉末としては、クレー、ワラストナイト、タルク、炭酸カルシウム等があげられ、特に限定されない。これらのガラス繊維を含む無機基材の配合量は、成形材料全体に対し55~70重量%が好ましい。55重量%未満では満足し得る強度・耐熱・耐湿寸法安定性が得られにくい場合があり、70重量%を越えると成形材料化段階での作業性が困難となる

ことがある。
【0010】本発明のフェノール樹脂成形材料を製造する方法は、通常の方法が採用される。すなわち、ノボラック樹脂、硬化剤、無機基材、離型剤、硬化助剤、顔料等を加えて、均一に混合後、加熱ロール、コニーダ、二軸押し出し機等の混練機単独又はロールと他の混合機との組合せで加熱混練し、粉碎して得られる。本発明のフェノール樹脂成形材料は、常温及び熱時において、高い機械的強度を有しており、フェノール樹脂製のコンミテーター用材料に適用できる。

【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

「部」は「重量部」を、濃度、配合等の「%」は「重量%」を示す。表1に示した配合からなる材料を90~100℃の加熱ロールで約15分間混練し、冷却後粉碎し

て成形材料を得た。実施例及び比較例の材料配合と特性を表1に示す。

(使用した材料)

ノボラック樹脂A: 1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸60%水溶液(フェリオックス115、(株)ライオン製)1000部を脱水して80%の濃度とした。フェノール1000部を添加して100℃に昇温し、37%ホルムアルデヒド水溶液550部を30分掛けて逐次添加し、常圧蒸留を行いつつ130℃まで昇温させ反応系中の水分量を6%とした。その後130℃温度を維持し、水分量を約6%に維持し、常圧蒸留を行いながら37%ホルムアルデヒド水溶液140部を30分かけて添加した。その後、1時間還流反応を行った。反応終了後、水洗を3回行った。常圧蒸留、次いで減圧蒸留を行って150℃まで昇温し、目的のノボラック型フェノール樹脂Aを得た。得られたフェノール樹脂の特性は数平均分子量700、重畳平均分子量が1000、遊離フェノール量0.1%以下、2核体成分量2.5%であった。

ノボラック樹脂B: 住友ベークライト(株)製「A-1082」(数平均分子量800、重畳平均分子量が6500、遊離フェノール量4.0%、2核体成分量7.5%)

ガラス繊維: CS-3E479FB(日東紡績(株)製)
クレー: ECKALITE I(シール・カオリン(株)製)

顔料: カーボンブラック45(三菱化学(株)製)

硬化助剤: 水酸化カルシウム

離型剤: ステアリン酸カルシウム

【0012】特性評価用試験片はトランスファー成形により下記条件で成形し、評価方法は下記の通りである。

(成形条件)

予熱温度: 95~100℃

金型温度: 170~175℃

注入圧力: 50MPa

硬化時間: 3分間

アニール条件: 180℃、8時間(曲げ強さ試験片及び加湿寸法変化評価用試験片について評価)

【0013】(評価方法) 曲げ強さ、曲げ弾性率、曲げ伸び率: JIS K6911による(試験片はアニール処理を行った)

加湿寸法変化率: 外径50mm、厚さ3mmの円板状試験片を用い、アニール処理後の外径寸法を基準とし、加湿処理(60℃、95%、500時間)後の外径寸法変化率を求めた。

成形収縮率: JIS K6911による。

荷重たわみ温度: JIS K6911による。

【0014】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
組成	ノボラック樹脂A	25	30	40			
	ノボラック樹脂B				25	30	40
	ヘキサメチレンテトラミン	4	4.8	6.5	4	4.8	6.5
	ガラス繊維	60	64.2	42.5	80	54.2	42.5
	クレー	5	5	5	5	5	5
	その他(顔料、硬化助剤、離型剤)	6	6	6	6	6	6
特性	曲げ強さ(MPa)	230	220	200	220	215	190
	曲げ弾性率(MPa)	17500	17000	16300	17300	16800	16000
	曲げ伸び率(%)	1.35	1.40	1.50	1.30	1.35	1.45
	150℃曲げ強さ(MPa)	160	155	150	140	130	120
	250℃曲げ強さ(MPa)	120	115	110	110	105	100
	引張り強さ(MPa)	110	120	120	100	110	110
	加湿寸法変化率(%)	0.16	0.18	0.23	0.22	0.24	0.27
	成形収縮率(%)	0.15	0.17	0.19	0.15	0.17	0.19
	荷重たわみ温度(℃)	230	215	210	220	200	195

【0015】実施例は、比較例に比べて、機械的強度、特に熱時の強度が向上し、加重たわみ温度及び加湿寸法変化率の向上がみられた。このことから、実施例で得られたフェノール樹脂成形材料は、機械的強度が向上し、耐熱性、耐湿性に優れていることがわかる。

【0016】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明のコンミテーター用フェノール樹脂成形材料は、従来のコンミテーター用材料に比べて、機械的強度、特に熱時の機械的強度が向上し、加湿時の寸法変化が小さく、加重たわみ温度が向上しており、各種コンミテーター用として好適である。